

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Nobuhisa Noda et al.                      Art Unit : Unknown  
Serial No. : Not yet assigned                      Examiner : Unknown  
Filed : April 9, 2004  
Title : RESIN COMPOSITION, OPTICAL FILTER AND PLASMA DISPLAY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC §119

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 USC § 119 from Japan  
Application No. 2003-105729 filed April 9, 2003. A certified copy of the application from  
which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 4-9-04

Y. Rocky Tsao  
Y Rocky Tsao  
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110-2804  
Telephone: (617) 542-5070  
Facsimile: (617) 542-8906

20841358.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Label No. EV 331655457 US

April 9, 2004  
Date of Deposit

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月 9日

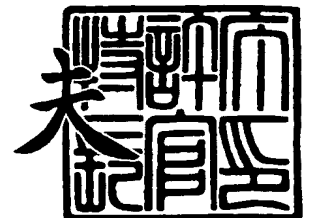
出願番号  
Application Number: 特願2003-105729  
[ST. 10/C]: [JP 2003-105729]

出願人  
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2004年 1月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3000120

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003P0202

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D201/00

【発明の名称】 樹脂組成物、光学フィルターおよびプラズマディスプレイ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 野田 信久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 青山 孝浩

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

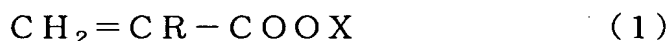
【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、光学フィルターおよびプラズマディスプレイ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) で示す単量体および／またはフッ素原子含有不飽和単量体を 5 ～ 1 0 0 質量％含むモノマー混合物を重合して得られ、酸価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であり、水酸基価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であるアクリル系樹脂に、波長 3 8 0 ～ 7 8 0 n m に極大吸収を有する色素を含有してなる、樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R は水素原子またはメチル基を示し、X は、炭素数 4 ～ 2 5 の炭化水素基を表す。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の樹脂組成物からなる層を、透明基材層に積層した、光学フィルター。

【請求項 3】 7 8 0 ～ 1 2 0 0 n m に極大吸収を有する色素を含有することを特徴とする、請求項 2 記載の光学フィルター。

【請求項 4】 請求項 2 または 3 記載の光学フィルターを用いる、プラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定構造のアクリル系樹脂をバインダー樹脂とし、これに波長 3 8 0 ～ 7 8 0 n m に極大吸収を有する色素を添加して得られる、耐熱性、耐湿性に優れる樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた光学フィルター並びにプラズマディスプレイに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、薄型で大画面に適用できる P D P (Plasma Display Panel) が注目されている。P D P はプラズマ放電の際に近赤外線光が発生し、この近赤外線が家電

用テレビ、クーラー、ビデオデッキ等の電気機器の誤動作を誘発することが問題となっている。

### 【0003】

このような問題を解決するために高度な近赤外線遮断性と可視光透過性を有する近赤外線遮断フィルムに関する発明がある（特許文献1）。該文献では、波長850～1100nmの近赤外線領域における透過率の最大値と最小値の差および最大透過率、波長450～650nmの可視領域で最低透過率等を特定範囲に設定した赤外線吸収フィルターが開示されている。波長850～1100nmの近赤外線領域における透過率の最大値と最小値の差、最大透過率を所定範囲に設定することでプラズマディスプレイに用いた場合にディスプレイから放射される不要な赤外線を吸収し、赤外線を使用したりリモコンの誤動作を防ぐことができ、波長450～650nmの可視領域での最低透過率を所定範囲に設定することでディスプレイ前面に設置した場合に明るさを確保できるというものである。赤外線吸収色素としては、ジイモニウム塩化合物、含フッ素系フタロシアニン化合物、チオニッケル錯体化合物などが使用され、バインダー樹脂としてポリエステル系、アクリル系、ポリアミド系樹脂が開示されている。

### 【0004】

一方、従来のリモコン誤動作を防止するための近赤外線吸収に加えて、画像を不鮮明にするいわゆるネオンオレンジ光（550～620nm領域）を選択的に吸収し、かつ他の可視光領域はほとんど吸収しないようにして画像を鮮明にするように構成した近赤外吸収フィルターもある（特許文献2）。該文献では、該ネオンオレンジ光の吸収に使用される色素が、耐候性、耐久性に劣るため、透明基材上に少なくとも、近赤外線吸収色素を含有する透明樹脂塗膜と、550～620nmを選択的に吸収する色素を含有する粘着剤層とを、該粘着層が最外層となるように形成してなる近赤外線吸収材料を提案している。該公報で使用する近赤外線吸収色素としては、特定構造のジチオールニッケル錯体や特定構造のジイモニウム化合物を対象とし、ネオンオレンジ光（550～620nm領域）のみを選択的に吸収する色素としては、特定構造のシアニン色素を対象とし、透明樹脂としては色素の安定性の点からポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフ

タレート、ポリシクロオレフィンなどが好ましいとしている。粘着材層は、上記色素と透明樹脂とを有機溶媒に溶解してロールコーターなどでフィルムに成形するというものであり、溶剤として1,3-ジオキソラン、ジクロロメタンを使用している。

#### 【0005】

プラズマディスプレイパネルの前面に配置される光学フィルターとして、590 nm近辺のネオンオレンジ色に近く色再現性を悪化させる波長を吸収するため、570～600 nmに吸収極大波長を有する色素を配合したものもある（特許文献3）。該文献は、PDPの発光スペクトルを改善して色純度、色再現性を向上させるPDPフィルターを提供するため、透明アクリル粘着剤やメタクリル樹脂に570～600 nmに極大吸収を有する色素を配合し、色再現性に優れるPDPフィルターを調製するものである。

#### 【0006】

また、赤、青、緑の3原色に影響を及ぼさず、光線透過率曲線における480～520 nm、550～610 nmの領域にシャープな吸収を示し、かつ380～420 nmの波長域に吸収を有する色調整フィルターもある（特許文献4）。該公報では、ネオンオレンジ光を吸収するための方法として、特定構造のテトラアザボルフィリン系色素、特定構造のジピラゾリジン系色素、特定構造のジピラゾリルスクアリリウム系色素などを組み合わせて配合し、これによって色純度や色再現範囲を改善しようとするものである。

#### 【0007】

更に、透明基材上に少なくとも近赤外線吸収色素と550～620 nmに極大吸収波長を有する色素とを含有する透明樹脂塗膜を積層し、前記透明樹脂塗膜中の残存溶媒量が5重量ppm以上かつ500重量ppm未満である近赤外線カット材料もある（特許文献5）。前記近赤外線吸収色素をバインダー樹脂に分散した組成物を塗布後に乾燥して得られる成型体では樹脂塗膜中の色素の安定性が悪く、近赤外線吸収性能の低下や色相の変化、耐熱性に劣る点に鑑みてなされたものである。透明樹脂としてポリカーボネート、ポリアリレート等を使用し、近赤外線吸収色素としてジチオール金属錯体系、ジイモニウム系、フタロシアニン系

色素を例示し、550～620 nmの極大吸収波長を有する色素としてシアニン系、スクアリウム系、アゾメチン系、キサントゲン系などを例示し、溶媒としてはTHF、ジエチルエーテル、クロロホルムなどを記載している。

#### 【0008】

更に、赤外線吸収剤をポリウレタン樹脂層その他の樹脂層に含有させる場合に該吸収剤の耐熱性、耐久性に劣り、赤外線遮断効果が経時的に劣化することに鑑みて、近赤外線吸収色素と色調補正能とを有する色素を、ガラス転移温度が120～180℃の熱可塑性樹脂を主剤として含有させた光学フィルムが開示されている（特許文献6）。ガラス転移温度が120℃を下回ると、混合した色素の耐久性、耐候性が不十分となり、経時的に高温多湿の条件で色素の劣化が起こるとし、このような熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂などを例示している。更に、波長380～780 nmの光を吸収できる色調補正剤としては、アゾ系、縮合アゾ系、ジインモニウム系、フタロシアニン系、アンスラキノン系などの色素を、近赤外線吸収剤としては、ポリメチン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、金属錯体系などを、また、主剤を溶解するための溶剤としては、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、エーテル系溶剤、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、エチルセロソルブなどのエーテルアルコール系溶剤等を開示している。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開 2 0 0 1 - 1 3 3 6 2 4 号公報

##### 【特許文献2】

特開 2 0 0 2 - 2 0 0 7 1 1 号公報

##### 【特許文献3】

特開 2 0 0 1 - 2 2 8 3 2 3 号公報

##### 【特許文献4】

特開 2 0 0 3 - 3 6 0 3 3 号公報

##### 【特許文献5】

特開 2 0 0 2 - 2 6 4 2 7 8 号公報



**【特許文献 6】**

特開 2 0 0 3 - 4 9 3 9 号公報

**【0 0 1 0】****【発明が解決しようとする課題】**

プラズマディスプレイでは、リモコン誤動作を防止するため、850～1100 nmの波長を吸収する近赤外線吸収剤が使用され、併せてネオン原子が励起された後に基底状態に戻る際に発するいわゆるネオンオレンジ色の発光を吸収する必要があるが、従来の技術では該発光の吸収は十分でなく、コントラストを改善する技術が求められる。

**【0 0 1 1】**

特に、ネオンオレンジ光を吸収する色素は、耐熱性、耐湿性に劣る場合があり、該色素の劣化により経時的にコントラストが悪化する場合がある。従って、耐熱性、耐湿性に優れる光学フィルターの提供が求められる。

**【0 0 1 2】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、光学フィルターに使用される色素の安定性について検討したところ、色素が配合されるバインダー層によって色素の安定性が影響を受けること、特に380～780 nmの可視域に極大吸収波長を有する色素は、特定量の極性基を有するアクリル系樹脂を含む樹脂組成物に配合すると、その耐湿性、耐熱性が飛躍的に向上することを見出し本発明を完成させた。前記特定アクリル系樹脂をバインダーとして使用すると、乾燥条件による色素の性能への影響が少ない。このため、従来の乾燥時に沸点の点で使用不能であった高沸点溶剤も使用ができるようになり、溶剤の選択肢が大幅に広がった。更に、塗膜の残留溶剤量の影響が少ないため乾燥条件の管理が容易となり、従来の乾燥時間よりも大幅に短縮ができ、生産性が飛躍的に向上し、大幅なコストダウンを図ることが可能となった。

**【0 0 1 3】****【発明の実施の形態】**

本発明の第一は、下記式（1）で示す単量体および／またはフッ素原子含有不

飽和単量体を5～100質量%含むモノマー混合物を重合して得られ、酸価が0～30mg KOH/gであり、水酸基価が0～30mg KOH/gであるアクリル系樹脂に、波長380～780nmに極大吸収を有する色素を含有してなる、樹脂組成物である。

#### 【0014】

#### 【化2】



#### 【0015】

(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、Xは、炭素数4～25の炭化水素基を表す。)

ネオンオレンジ光を吸収するため、光学フィルターに使用される波長380～780nmに極大吸収を有する色素の安定性を検討したところ、特定構造の樹脂をバインダー樹脂とした場合に、その安定性に優れることが判明した。このような樹脂として、上記式(1)で示す単量体および／またはフッ素原子含有不飽和単量体を必須に含有するアクリル系樹脂がある。

#### 【0016】

上記式(1)中、Xで表される炭素数4～25の炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基等の脂環式炭化水素基；ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等の直鎖または分枝鎖のアルキル基；ボルニル基、イソボルニル基等の多環式炭化水素基等が挙げられる。これらの中でも、脂環式炭化水素基、分枝鎖のアルキル基、炭素数6以上の直鎖アルキル基、多環式炭化水素基であることが好ましい。更に好ましくは炭素数6以上の脂環式炭化水素基、多環式炭化水素基である。

#### 【0017】

上記式(1)で表される単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イ

ソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、特開2002-69130号公報で開示されているような（メタ）アクリル酸のシクロヘキシルアルキルエステルが挙げられる。本発明では、上記式（1）で表される単量体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

また、フッ素原子含有不飽和単量体としては、ポリフルオロアルキル基またはポリフルオロエーテル基を有するラジカル重合性単量体が挙げられ、パーフルオロアルキル基としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロテトラデシル基が好適である。

#### 【0019】

このようなフッ素原子含有不飽和単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCONHCO}(\text{CF}_2)_7\text{CF}(\text{CF}_2\text{C}_1)\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}_2\text{C}_1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)(\text{OC}_3\text{F}_6)$

$2\text{OC}_3\text{F}_7$ が好適である。このような単量体は、1種を単独で使用し、または2種以上を併用することもできる。フッ素原子含有不飽和単量体としては、市販品を使用することもできる。例えば、共栄社化学社製、商品名ライトエステルFM-108、ライトエステルM-3F、ライトエステルM-4F；日本メクトロン社製、商品名CHEMINOX FAAC、CHEMINOX FAMAC、CHEMINOX FAAC-M、CHEMINOX FAMAC-M、CHEMINOX PFAE、CHEMINOX PFOE等がある。

#### 【0020】

上記式(1)で表される単量体および／または上記フッ素原子含有不飽和単量体のモノマー混合物中の配合量としては、例えば、アクリル系樹脂を構成する全単量体を100質量%とすると、上記式(1)で表される単量体や上記フッ素原子含有不飽和単量体を単独で使用し、または上記式(1)で表される単量体と上記フッ素原子含有不飽和単量体とを任意の範囲で含ませた場合の合計量が5～100質量%、より好ましくは10～90質量%、更に好ましくは15～80質量%である。5質量%未満であると、これに色素を添加しても、色素の耐湿性や耐熱性が経時的に低下する。これは、上記式(1)で示す単量体やフッ素原子含有不飽和単量体を共重合してなるアクリル系樹脂を含む塗膜が、吸湿性の低い塗膜となるため、色素の劣化原因となる水分の塗膜への侵入を抑制するからである。

#### 【0021】

上記単量体成分以外に用いることのできるその他の共重合可能な不飽和単量体として、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する不飽和単量体；2-(メタ)アクリロキシエチルアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステル系不飽和単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えば、ダイセル化学工業社製、商品名「プラクセルFM」)等の活性水素をもつ基を有する不飽和単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；グリシジル(メタ)

) アクリレート等のエポキシ基を有する不飽和単量体がある。

#### 【0022】

更に、(メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、イミド(メタ) アクリレート、シクロヘキシルマレイミド等の窒素原子を有する不飽和単量体; エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート等の2個以上の重合性二重結合を有する不飽和単量体; 塩化ビニル等のハロゲン原子を有する不飽和単量体(上記フッ素原子含有不飽和単量体を除く); スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族不飽和単量体; 酢酸ビニル等のビニルエステル; ビニルエーテル等も使用することができる。

#### 【0023】

色素の更なる耐久性向上が必要な場合には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等の紫外線吸収性基を有する不飽和単量体(重合性紫外線吸収性単量体)を使用すればよい。具体的には「R U V A 9 3」(商品名、大塚化学社製)、「B P - 1 A」(商品名、大阪有機化学社製)等が挙げられ、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。また、紫外線安定性基を有する不飽和単量体(重合性紫外線安定性単量体)として「アデカスタブ L A - 8 2」、「アデカスタブ L A - 8 7」(いずれも商品名、旭電化工業社製)、酸化防止能を有する不飽和単量体(重合性酸化防止単量体)として「スミライザー G S」、「スミライザー G M」(いずれも商品名、住友化学工業社製)等が挙げられ、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0024】

本発明において、重合性紫外線吸収性単量体、重合性紫外線安定性単量体、重合性酸化防止単量体の配合量は、全単量体においてその合計量が0~50質量%の範囲で適宜選択できる。その際、使用する単量体の種類や配合量は、得られるアクリル系樹脂の酸価が0~30 mg KOH/gであり、水酸基価が0~30 m

g KOH/g となるように調整しなければならない。酸価は、アクリル系樹脂 1 g に含まれるカルボキシル基を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数で示され、単位は mg KOH/g である。水酸基価は、アクリル系樹脂 1 g に含まれる水酸基をアセチル化して、アセチル化に要した酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数で示される。このため、配合する単量体に含まれるカルボキシル基や水酸基量を算出し、上記範囲の酸価および水酸基価とする。

#### 【0025】

上記アクリル系樹脂を製造するための重合方法としては、例えば、重合開始剤を用いて、溶液重合、分散重合、懸濁重合、乳化重合等の従来公知の重合方法により行うことができる。溶液重合を行う場合の溶媒としては特に限定されず、例えば、i s o-プロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸ブチル、酪酸エチル、酪酸ブチル等のエステル類；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶剤類等の 1 種または 2 種以上用いることができる。溶媒の使用量としては、重合条件やバインダー樹脂中の重合体の重量割合等により適宜設定すればよい。

#### 【0026】

上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)、t e r t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-t e r t-ブチルパーオキサイド等の通常のラジカル重合開始剤が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。使用量としては、所望する重合体の特性値等から適宜設定すればよいが、例えば、単量体成分を 100 質量%とすると、0.01~50 質量%とすることが好ましい。より好ま

しくは、0.05～20質量%である。

#### 【0027】

上記重合方法における重合条件としては、重合方法により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、重合温度としては、室温～200℃とすることが好ましい。より好ましくは、40～140℃である。反応時間としては、単量体成分の組成や重合開始剤の種類等に応じて、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。

#### 【0028】

本発明のアクリル系樹脂は、酸価が0～30mg KOH/g、より好ましくは0～20mg KOH/g、特に好ましくは0～15mg KOH/gであり、水酸基価が0～30mg KOH/g、より好ましくは0～20mg KOH/g、特に好ましくは0～15mg KOH/gである。酸価が30mg KOH/gを越える場合は、色素の耐湿性、耐熱性が低下する場合があります、また本発明の樹脂組成物を用いて光学フィルターを作成するために透明基材に積層すると、耐湿試験後に透明基材層との密着性が低下する場合があります。同様に、水酸基価が30mg KOH/gを越える場合は、色素の耐湿熱性、耐熱性が低下する場合があります、耐湿試験後に透明基材層との密着性が低下する場合があります。また、酸価および水酸基価が上記範囲にあると、その詳細は不明であるが、これに後記する色素を配合しても残留溶剂量による色素の経時的な劣化が防止できるのである。これは、色素のマトリックスであるアクリル系樹脂の上記式(1)で示す単量体および/またはフッ素原子含有不飽和単量体が有する特定構造と、特定量の極性基の存在によって、色素分子が安定化されるためと思われる。このため、従来は溶媒の除去を容易にするために低沸点の溶媒を使用していたが、本発明では、残存溶媒によって配合する色素の劣化が少ないため、高沸点の溶媒を使用することができ、溶媒の選択範囲を広げることができる。

#### 【0029】

本発明で使用するアクリル系樹脂は、重量平均分子量が、3000～1,000,000であることが好ましく、より好ましくは5,000～700,000、特に好ましくは7,000～500,000である。3,000よりも小さい

場合は、基材との耐湿試験後の密着性が低下する場合がある。一方、1,000,000を越える場合は、塗装作業性が低下し、透明基材との漏れ性が低下するために耐湿試験後の密着性が低下する場合がある。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の値である。

### 【0030】

本発明で使用するアクリル系樹脂は、ガラス転移温度が $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。 $-50^{\circ}\text{C}$ よりも低い場合は、色素の耐湿性、耐熱性が低下する場合があり、または透明基材との耐湿試験後の密着性が低下する場合がある。また、 $200^{\circ}\text{C}$ を超えると、塗装作業性の点で不利である。

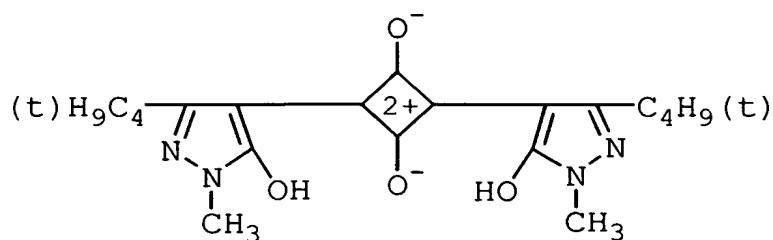
### 【0031】

上記アクリル系樹脂に配合する $380\sim 780\text{ nm}$ の可視域に極大吸収波長を有する色素としては、例えば、特開2002-200711号公報記載の式（6）、（7）、（8）で示すシアニン色素、特開2003-36033号公報記載の一般式（I）で示すテトラアザポルフィリン系色素、一般式（II）で示すジピラゾリルメチン系色素、一般式（III）で示すジピラゾリルスクアリリウム系色素、その他のシアニン系、アズレニウム系、スクアリリウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、オキサジン系、アジン系、チオピリリウム系、ビオローゲン系、アゾ系、アゾ金属錯塩系、ビスアゾ系、アントラキノ系、ペリレン系、インダンスロン系、ニトロソ系、金属チオール錯体系、インジコ系、アゾメチン系、キサンテン系、オキサノール系、インドアニリン系、キノリン系等従来公知の色素を広く使用することができる。例えば、旭電化工業社製、商品名アデカアークルズTW-1367、アデカアークルズSG-1574、アデカアークルズTW1317、アデカアークルズFD-3351、アデカアークルズY944、林原生物化学研究所製、商品名NK-5451、NK-5532、NK-5450等が挙げられる。本発明では、この中でも、特に下記式で示すジピラゾリルスクアリリウム系色素や、テトラアザポルフィリン系色素に好適である。



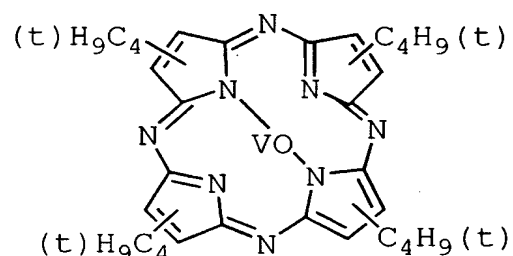
【0032】

【化3】



【0033】

【化4】



【0034】

本発明の樹脂組成物は、上記アクリル系樹脂に波長380～780nmに極大吸収を有する色素を添加したものである。予め上記色素を溶媒に溶解または分散させ、これを上記アクリル系樹脂に混練し均一の樹脂組成物を調製することができる。また、アクリル系樹脂を熔融し、これに上記色素を添加し混練して均一の樹脂組成物を調製することができる。さらに、上記重合時の反応溶液をそのままアクリル系樹脂含有溶液として使用することができる。

【0035】

本発明の樹脂組成物中のアクリル系樹脂の配合量は、不揮発分換算で、樹脂組成物100質量%において、50～99.9995質量%であることが好ましく、より好ましくは60～99.9985質量%、特に好ましくは70～99.9985質量%である。50質量%未満であると、該樹脂組成物から形成される可視光線吸収性塗膜の物性が十分でなくなるおそれがあり、99.9995質量%を超えると上記の色素の質量割合が少なくなるために、可視光線吸収性能が十分でなくなる恐れがある。

## 【0036】

一方、該樹脂組成物中の上記の色素配合量は、不揮発分換算で樹脂組成物 100 質量%に、0.0005～20 質量%にすることが好ましく、より好ましくは 0.0015～10 質量%である。0.0005 質量%未満であると、該樹脂組成物から形成される可視光線吸収性塗膜が十分な可視光線吸収性能を発揮しないおそれがあり、20 質量%を超えると可視光線吸収性塗膜の物性が十分でなくなるおそれがある。

## 【0037】

更に、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、その性能を失わない範囲で溶剤や添加剤、硬化剤等を 1 種または 2 種以上含んでもよい。溶剤としては、上述したのと同様の有機溶剤等が挙げられるが、例えば、透明基材がポリカーボネートのように芳香族系溶剤で侵される材質の場合には、脂肪族のアルコール系溶剤の使用が好ましい。脂肪族のアルコール系溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、1 種または 2 種以上を用いることができる。また、添加剤としては、フィルムやコーティング膜等を形成する樹脂組成物に一般に使用される従来公知の添加剤等を用いることができ、例えば、分散剤；レベリング剤；コロイド状シリカ、アルミナゾル等の無機微粒子、消泡剤、タレ性防止剤、シランカップリング剤、チタン白、複合酸化顔料、カーボンブラック、有機顔料、顔料中間体等の顔料；酸化防止剤；粘性改質剤；紫外線安定剤；金属不活性化剤；過氧化物分解剤；充填剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防食剤；防錆剤；蛍光性増白剤；有機及び無機系紫外線吸収剤、無機系熱線吸収剤；有機・無機防炎剤；静電防止剤等が挙げられる。また、硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物またはその変性物、エポキシ樹脂、アミノプラスチック等の硬化剤を使用することができる。

## 【0038】

本発明の樹脂組成物は、光学用、農業用、建築用、車両用、画像記録用などのフィルムやシート、冷凍・冷蔵ショーケース、色素増感型太陽電池など太陽電池、半導体レーザー光などを光源とする感光材料、光ディスク用などの情報記録材

料、眼精疲労防止材、感光紙などの光熱変換材、接着材などとして使用できる。特に、光学用、画像記録用などのフィルムやシート、光ディスク用などの情報記録材料、感光紙などの光熱変換材、粘接着材としての使用が好ましい。

#### 【0039】

本発明の第二は、上記樹脂組成物からなる層を、透明基材層に積層した、光学フィルターである。これにより、ネオンオレンジ光の吸収性に優れ、かつ耐熱性、耐湿性に優れ、長期に安定した吸収効率を確保できる光学フィルターを得ることができる。例えば、前記上記樹脂組成物を適当な溶剤の溶液若しくは分散液とし、公知の塗布方法でシート状またはフィルム状の透明基材層上に塗布し乾燥させ、透明基材層上に、前記色素を含むバインダー樹脂からなる色素含有樹脂層を形成させて積層体とすることが好ましい。

#### 【0040】

本発明で使用する透明基材としては、実質的に透明であって、吸収、散乱が大きい材料であれば特に制限はない。具体的な例としては、ガラス、ポリオレフィン系樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂等を挙げられ、これらの中では、特に非晶質ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂等が好ましい。更に、該透明基材は、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の従来公知の方法による表面処理や、アンカーコート剤やプライマー等のコーティングを施してもよい。

#### 【0041】

上記透明基材樹脂は、公知の添加剤、耐熱老化防止剤、滑剤、帯電防止剤等を配合することができ、公知の射出成形、Tダイ成形、カレンダー成形、圧縮成形等の方法や、有機溶剤に溶解させてキャストする方法などを用い、フィルムまたはシート状に成形される。かかる透明基板を構成する基材は、未延伸でも延伸されていてもよく、また他の基材と積層されていてもよい。

## 【0042】

本発明の光学フィルターを作成するには、次の（１）～（４）の方法がある。

（１）上記樹脂組成物に、必要に応じて上記有機溶媒のいずれかを添加して粘度を低下させ、これを上記透明基材層上に塗布し乾燥させる方法、（２）熱可塑性樹脂における常法の成形法に従って、前記樹脂組成物を溶融して押出成形、射出成形、圧縮成形等によってフィルム或いはシートに成形し、そのフィルム或いはシートを透明基材上に接着剤等により接着させる方法、（３）前記樹脂組成物を溶融してフィルム状またはシート状に押出し、透明基材上に押出ラミネートする方法、（４）前記樹脂組成物を溶融して透明基材と共押出成形する方法、等の各種の方法を採ることができる。なお、単層のシートまたはフィルムを作製するには、例えば、（１）前記樹脂組成物を適当な溶剤の溶液若しくは分散液としてキャリアー上に流延し、乾燥させる方法、（２）熱可塑性樹脂における常法の成形法に従って、前記樹脂組成物を溶融して押出成形、射出成形、圧縮成形等によってフィルムまたはシートに成形する方法などにより成形できる。また、前記樹脂組成物を透明基材上に塗布する方法としては、例えば、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、カーテンフローコート、グラビアコート、ロールコート、スピンコート、ブレードコート、バーコート、リバースコート、ダイコート、スプレーコート、静電塗装等の方法が挙げられる。

## 【0043】

本発明の樹脂組成物層の厚さとしては、使用用途等により適宜設定すればよく特に限定されるものではない。例えば、乾燥時の厚さを $0.5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ となるようにすることが好ましい。より好ましくは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

## 【0044】

また、透明基材層と前記樹脂組成物層とを積層するために使用できる粘着剤層としては、ウレタン系、アクリル系、シリコン系等の公知の接着剤を利用できる。粘着剤層の厚さは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。上記粘着剤層は、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等の添加剤を含んでいてもよい。接着層を使用することで、前記樹脂組成物層と透明基材層との密着が強くなり、前記樹脂組成物層と透明基材との間での剥がれや劣化が生じにくくなる。

## 【0 0 4 5】

本発明の光学フィルターは、更に、近赤外線吸収層、電磁波遮蔽層、光線反射防止層、ざらつき防止（ノングレア）層、傷付き防止層等が設けられていてもよく、フィルター中の各層の配置は任意に選択すればよいが、この順に積層されているのが好ましい。これら各層の厚みは、通常、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  で十分である。

## 【0 0 4 6】

ここで、近赤外線吸収層は、 $780 \sim 1,200 \text{ nm}$  に極大吸収を有する色素を上記樹脂組成物に含有させて、波長  $380 \sim 780 \text{ nm}$  に極大吸収すると同時に近赤外線吸収層としてもよいが、近赤外線吸収剤を積層体として製造されるフィルターの各層間に使用してもよい。例えば、後記する接着剤層や後記する傷付き防止層等のフィルター構成層のいずれか、または、適宜使用されるアンカーコート剤からなる層等に添加して形成してもよい。

## 【0 0 4 7】

近赤外線吸収剤としては、特開 2 0 0 1 - 1 0 6 6 8 9 号公報の式（1）で示されるフタロシアニン化合物、特開 2 0 0 2 - 8 2 2 1 9 号公報記載の一般式（1）で示す芳香族ジチオール系金属錯体、一般式（2）、（3）で示す芳香族ジイモニウム化合物、一般式（4）～（9）で示す芳香族ジオール化合物、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 6 2 4 号公報に記載のジイモニウム系化合物、その他の、ニトロソ系化合物及びその金属錯塩、シアニン系化合物、チオールニッケル錯塩系化合物、ジチオールニッケル錯塩系化合物、アミノチオールニッケル錯塩系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、トリアリルメタン系化合物、イモニウム系化合物、ジイモニウム系化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、アミノ化合物、アミニウム塩系化合物、及び前記以外のスクアリリウム系化合物やメチン系化合物等の有機物質、アンチモンドープ酸化錫、インジウムドープ酸化錫等が挙げられる。該色素は、上記したように、波長  $380 \sim 780 \text{ nm}$  に極大吸収を有する色素と共にアクリル系樹脂に配合してもよいが、上記アクリル系樹脂または他の透明樹脂に配合して、従来公知の方法を使用して近赤外線吸収層としてもよい。別個の近赤外線吸収層とする場合には、

本発明の透明基材層と前記樹脂組成物層、および必要に応じて配合される接着層のいずれの順に積層されてもよい。本発明の光学フィルターは、波長 380～780 nm に極大吸収を有する色素を含有すると共に、780～1,200 nm に極大吸収を有する色素を含有する層を有することで、リモコン誤操作を回避でき、ネオンオレンジ光の吸収性にも優れ、極めて有用である。

#### 【0048】

一方、電磁波遮蔽層は、ディスプレイ装置からの発光に伴い発生する電磁波による生体や電子機器への悪影響を防ぐために設けるものである。電磁波遮蔽層は、銀、銅、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズ等のような金属または金属酸化物の薄膜からなり、これらは真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング方法、CVD法、プラズマ化学蒸着法等の従来公知のドライプレーティング法を利用し、製造することができる。電磁波遮蔽層は、最もよく用いられるのは、酸化インジウムスズ(ITOと略記されることもある)の薄膜であるが、メッシュ状の穴を有する銅の薄膜や誘電体層と金属層を基材上に交互に積層させた積層体も好適に用いることができる。前記誘電体層としては、酸化インジウム、酸化亜鉛などの透明な金属酸化物等であり、金属層としては銀あるいは銀-パラジウム合金が一般的である。積層体は、通常、誘電体層よりはじまり3～13層程度の間で奇数層となるように積層される。電磁波遮蔽層は、前記のディスプレイ用フィルターのいずれかの層上にそのまま形成させてもよいし、樹脂フィルムあるいはガラス上に蒸着あるいはスパッタリング後に、該フィルターと貼り合わせて形成させてもよい。

#### 【0049】

反射防止層は、表面の反射を抑えて、表面への蛍光灯などの外光の写り込みを防止するためのものである。反射防止層は、金属酸化物、フッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、硫化物等の無機物の薄膜からなる場合と、アクリル樹脂、フッ素樹脂などの屈折率の異なる樹脂を単層あるいは多層に積層させたものからなる場合とがあり、前者の場合には、電磁波遮蔽層のところで挙げたと同様のドライプレーティング法を用いて、単層あるいは多層の形態で、前記のディスプレイ用フィルターの層上にそのまま形成させる方法や樹脂フィルムあるいは

ガラス上に、蒸着あるいはスパッタリング後に、該フィルターと貼り合わせて形成させる方法が挙げられる。また、後者の場合は、アクリル樹脂、フッ素樹脂等の使用される樹脂のフィルムまたはシートを接着剤によりディスプレイ用フィルターに接着する方法等、通常の樹脂積層体の作成方法が挙げられる。また、このほかに、反射防止処理を施したフィルムを該フィルター上に貼り付けるという手法を用いてもよい。

#### 【0050】

ノングレア層は、シリカ、メラミン樹脂、アクリル樹脂等の微粉体をインキ化し、従来公知の塗布法で、本発明のフィルターのいずれかの層上に塗布し、熱或いは光硬化させることにより形成される。また、ノングレア処理したフィルムを該フィルター上に貼りつけてもよい。また、傷付き防止層は、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、多官能アクリレート等のアクリレートと光重合開始剤を有機溶剤に溶解或いは分散させた塗布液を従来公知の塗布法で、本発明のフィルターのいずれかの層上に、好ましくは、最外層に位置するように、塗布し、乾燥させ、光硬化させることにより形成される。

#### 【0051】

本発明の光学フィルターは、好適には、前記透明基材と前記樹脂組成物層を基本構成層とし、必要に応じて、前記近赤外線吸収層、電磁波遮蔽層、光線反射防止層、ノングレア層、及び傷付き防止層等を有する積層体であり、更に酸化防止剤層や紫外線吸収剤含有層を有していてもよい。これらの各層の積層順序は特に限定されるものではなくまた、積層方法も特に限定されるものではない。通常は、各層間に必要に応じて透明基材を挟みながら、接着剤を用いて積層体とするが、その場合、コロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ処理、火炎処理、化学薬品処理等の表面処理を施したり、イソシアネート系、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、アルキルチタネート系等の公知のアンカーコート剤を使用することにより、接着時の密着性がよくなったり、接着剤がムラ無く塗布できるので好ましい。

#### 【0052】

本発明の第三は、上記光学フィルターを用いる、プラズマディスプレイである

。上記光学フィルターは、該フィルターをディスプレイ表示面に張り合わせるための粘着剤層を最外層に設けてもく、この粘着剤層により、ディスプレイの製造工程の途中またはディスプレイの製造後を問わず、簡便にディスプレイの前面にこのフィルターを貼着することができる。従来は、ディスプレイ自体の前面に順番に近赤外線吸収フィルター、電磁波遮蔽フィルター等を配置する必要があったものが、本発明のフィルターを貼るだけとなり製造工程が簡便になるだけでなく、フィルターがディスプレイと一体形成されるので、ディスプレイ装置全体で見たときに薄肉化が可能となる。

#### 【0053】

粘着剤層を構成する粘着剤としては、スチレンブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチレンゴム、天然ゴム、ネオプレンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム等のゴム類やポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のポリアクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、これらは単独に用いられてもよいが、さらに粘着付与剤としてピッコライト、ポリベール、ロジンエステル等を添加したものを用いてもよい。

#### 【0054】

粘着剤層形成方法としては、具体的には、上記ゴム類またはポリアクリル酸アルキルエステルをハロゲン系、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族炭化水素系または芳香族炭化水素系から選ばれる溶媒単独または複数混合した溶剤系に分散または溶解して粘度を調整したものをディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法及びエアナイフコート法等の公知の塗工方法で塗工し、その後溶剤を乾燥させ、粘着剤層とする。

#### 【0055】

この際の粘着剤層の厚みは、通常、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。粘着剤層の表面に剥離フィルムを設け、粘着剤層にゴミ等が付着しないように、プラズマディスプレイの表面に張り付けるまで粘着剤層を保護するのもよい。この場合、フィルターの縁綾部の粘着剤層と剥離フィルムとの間に、粘着剤層を設けない部分を形成したり、非粘着性のフィルムを挟む等して非粘着部



分を形成し、剥離開始部とすれば貼着時の作業がやりやすい。

#### 【0056】

プラズマディスプレイにフィルターを貼着時、プラズマディスプレイの表面とフィルターとの間に気泡が入ると画像が歪んだり、見にくくなったりする等、実用上の大きな問題となるので気泡の巻き込みには十分に注意する必要がある。本発明のプラズマディスプレイは、上述のように直接ディスプレイ表面上に本発明の光学フィルターを貼りつけ、または、あらかじめ透明のガラスや透明樹脂板等と貼り合わせた上で、本発明の光学フィルターをディスプレイ表面上に貼りつけることで製造することができる。

#### 【0057】

なお、本発明の樹脂組成物、光学フィルターは、プラズマディスプレイ以外にも液晶表示装置（LCD）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（EL）、プラズマアドレスリキッドクリスタル（PALC）ディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ（FED）等の平面型表示装置及び陰極管表示装置（CRT）等の表示装置にも使用できる。この場合、表示装置の視認側に設置すればよく、表示装置から離してもよい。また表示装置表面に直接貼り付けてもよい。

#### 【0058】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

#### 【0059】

##### （合成例1）

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた500mlフラスコに酢酸エチル30gを仕込んだ。更に滴下槽にシクロヘキシルメタクリレート10g、メチルメタクリレート90g、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート0.5gのモノマー混合物を仕込み、該混合物の20質量%をフラスコに投入させて還流温度まで昇温させた。昇温後に残り80質量%のモノマー混合物を2時間かけて連続滴下し、滴下2時間後に酢酸エチル40gを投入した。滴下開始してから8時間後に冷却し、酢酸エチル80gを投入して不揮発物が40%溶液、重量平均分子量185000のアクリル系樹脂（以下、ア

クリル系樹脂 1 とする) を得た。

# 【0060】

(合成例 2 ～ 12)

表 1 に示す組成に調製して、合成例 1 と同様な方法でアクリル系樹脂を得た。  
これらを合成例 2 ～ 12 とする。

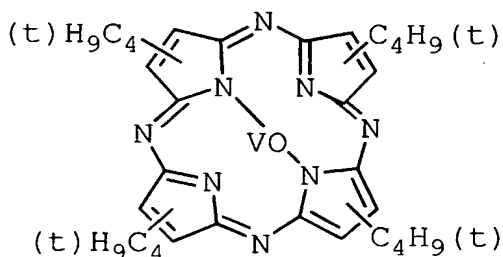
# 【0061】

(実施例 1)

バインダー樹脂として合成例 1 のアクリル系樹脂 250 部、下記化学式で示す色素 A (テトラアザポリフィン系色素) を 0.1 g、メチルエチルケトン 250 g を配合して可視光線吸収性樹脂組成物を調製した。これを基材として両面が易接着処理された厚さ 188 ミクロンの PET フィルム (東洋紡社製「A-4100」) に塗装して 100℃ で 3 分乾燥させて膜厚 10 μm の塗膜を形成させた。以上の方法で作成したフィルムの室温での安定性、耐湿性、耐熱性を評価した。配合および結果を表 2、3 に示す。

# 【0062】

【化 5】



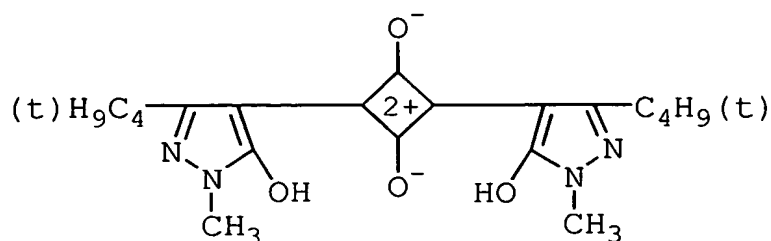
# 【0063】

(実施例 2 ～ 11)

実施例 2 ～ 11 は、色素 B として下記に示すジピラゾリルスクアリリウム系色素を使用し、色素 C としてアントラキノン系色素 (アビジア社製、商品名「WAXOLINE Blue A/AP FW」) を使用して、表 2 に従って実施例 1 と同様に操作した。配合および結果を表 2、3 に示す。

# 【0064】

## 【化 6】



## 【0065】

(比較例 1～7)

比較例 1～7 は、希釈溶剤、乾燥条件を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 と同様な方法で塗工フィルム作成し、室温での安定性、耐湿性、耐熱性を評価した。配合および結果を表 4、5 に示す。

## 【0066】

(評価方法)

(1) 室温での安定性

室温で 24 時間放置し、放置前後の使用した色素の極大吸収波長での透過率を測定し、放置前後の透過率の差を求め、下記の基準で塗膜の透過率の変化から色素の吸収能の保持性を評価した。尚、透過率は、分光光度計（島津製作所、UV-3100）を用いて、色素含有塗膜層からの入射光に対する透過率を測定した。色素の吸収能の保持性は、以下に従って評価した。

## 【0067】

○；1%未満 △；1%以上5%未満 ×；5%以上

(2) 耐湿性

60℃で相対湿度 95%RH の高温高湿雰囲気中に 1000 時間、1500 時間、2000 時間放置し、放置前後の使用した色素の極大吸収波長での透過率を前記と同様に分光光度計で測定し、放置前後の透過率の差を求め、下記の基準で塗膜の透過率の変化から色素の吸収能の保持性を評価した。また基材への密着性は、JIS 5400（1995 年度）の基盤目テープ剥離試験を行い、剥離試験後の塗膜状態を下記の基準で評価した。

## 【0068】

色素の吸収能の保持性：

○；1 %未満 △；1 %以上 5 %未満 ×；5 %以上

基材への密着性

○；異常なし ×；剥離

(3) 耐熱性

8 0 ℃の高温雰囲気中に 1 0 0 0 時間、1 5 0 0 時間、2 0 0 0 時間放置し、  
放置前後の使用した色素の極大吸収波長での透過率を、前記と同様に分光光度計  
で測定し、放置前後の透過率の差を求め、下記の基準で塗膜の透過率の変化から  
色素の吸収能の保持性を評価した。また基材への密着性は、J I S 5 4 0 0 (   
1 9 9 5 年度) の碁盤目テープ剥離試験を行い、剥離試験後の塗膜状態を下記の  
基準で評価した。

【0 0 6 9】

色素の吸収能の保持性

○；1 %未満 △：1 %以上 5 %未満 ×；5 %以上

基材への密着性

○；異常なし ×；剥離

【0 0 7 0】

【表 1】

表 1 アクリル系樹脂の合成例

合成例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MAA		0.5	4	0.5				0.5	5	0.5	0.5	
HEMA							2	6		8		
CHMA	10	50			10	10	50	50	50	50		
IBX			96									100
2EHA												
FM108				30								
MMA	90	49.5		69.5	85	85	48	43.5	45	41.5	99.5	
RUVA93					5							
スライザ <sup>®</sup> -GS						5						
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸価(リット)	0	3.3	26.1	3.3	0	0	0	3.3	32.6	3.3	3.3	0
水酸基価(リット <sup>*</sup> )	0	0	0	0	0	0	8.6	25.9	0	34.5	0	0
不揮発分	40	40.1	39.9	40	39.9	40	40	39.9	40.1	40	39.9	40.1
重量平均分子量	185000	173000	152000	182000	194000	192000	168000	165000	170000	172000	205000	155000
アクリル系樹脂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

MAA=メタクリル酸、HEMA=2-ヒドロキシエチルメタクリレート、CHMA=シクロヘキシルメタクリレート  
 IBX=イソボルニルメタクリレート、2EHA=2-エチルヘキシルアクリレート  
 FM-108=パーフロオクチルエチルメタクリレート (商品名ライトエステルFM108、共栄社化学製)  
 MMA=メチルメタクリレート、RUV93=紫外線吸収性モノマー (商品名RUV93、大塚化学社製)  
 スミライザーGS=酸化防止能を有するモノマー (商品名スミライザーGS、住友化学工業社製)

【0071】

【表 2】

表 2

		実施例										
色素	可視光線吸収層を形成する樹脂組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		色素A <sup>1</sup>	0.1		0.1			0.1	0.1			
		色素B <sup>2</sup>				0.1	0.1			0.1	0.1	
		色素C <sup>3</sup>		0.1								0.1
		1	250									
		2		250						250	250	
		3			250							
		4			250							
		5				250						
		6					250					
		7						250				
		8							250			
		9										
		10										
		11										
		12										250
		メチルチオクトン <sup>4</sup>	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
		トリ <sup>5</sup>									250	
		乾燥温度 (°C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		乾燥時間	3分	3分	3分	3分	3分	3分	3分	30秒	30秒	3分
		乾燥膜厚 (μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

- \*1) テトラアザポルフィン系色素  
 \*2) ジピラゾリルスクアリウム系色素  
 \*3) アントラキノ系色素、商品名 WAXOLINE Blue A/AP FW、アビシア社製  
 \*4) メチルチオクトン(沸点=約80°C)  
 \*5) トリ(沸点=約110°C)

【0072】

【表 3】

表 3 評価		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
色素	色素A*1	0.1			0.1			0.1				
	色素B*2		0.1			0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1
	色素C*3			0.1								
評価結果	常温での安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿性	1000時間後の色素吸収能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1000時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1500時間後の色素吸収能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1500時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		2000時間後の色素吸収能	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		2000時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐熱性	1000時間後の色素吸収能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1000時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1500時間後の色素吸収能	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		1500時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		2000時間後の色素吸収能	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		2000時間後の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0073】

【表 4】

表 4

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
色素	色素 A*1					0.1	0.1	0.1
	色素 B*2	0.1	0.1	0.1	0.1			
	色素 C*3							
	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
	6							
	7							
可視光線吸収層を形成する樹脂組成物	8							
	9	250						
	10		250	250	250			
	11					250	250	250
	希釈溶剤	250	250	250		250	250	
					250			250
	乾燥温度	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃	100℃
	乾燥時間	3分	3分	30秒	30秒	3分	30秒	30秒
	乾燥膜厚	10μm	10μm	10μm	10μm	10μm	10μm	10μm
	塗膜作成条件							

\*1) テトラアザポルフィン系色素  
\*2) ジピラゾリルスクアアリウム系色素  
\*3) アントラキノ系色素、商品名 WAXOLINE Blue A/AP FW、アビシア社製



【表 5】

表 5 評価

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
色素	色素1*1					0.1	0.1	0.1
	色素2*2	0.1	0.1	0.1	0.1			
	色素3*3							
評価結果	常温での安定性	24時間後の色素吸収能	△	△	×	△	×	×
	耐湿性	1000時間後の色素吸収能	×	×	×	×	×	×
		1000時間後の密着性	○	○	△	×	×	×
		1500時間後の色素吸収能	×	×	×	×	試験中止	試験中止
		1500時間後の密着性	△	△	×	×	試験中止	試験中止
		2000時間後の色素吸収能	×	×	試験中止	試験中止	試験中止	試験中止
		2000時間後の密着性	×	×	試験中止	試験中止	試験中止	試験中止
	耐熱性	1000時間後の色素吸収能	×	×	×	×	×	×
		1000時間後の密着性	○	○	○	○	○	○
		1500時間後の色素吸収能	×	×	×	×	×	×
		1500時間後の密着性	△	△	△	△	△	△
		2000時間後の色素吸収能	×	×	×	×	×	×
		2000時間後の密着性	△	△	△	×	×	×

【0075】

(結果)

(1) 実施例 1 ～ 1 1 の結果からで明らかなように、上記式 (1) で示す単量体および／またはフッ素原子含有不飽和単量体を 5 ～ 1 0 0 質量%含むモノマー混合物を重合して得られ、酸価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であり水酸基価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であるアクリル系樹脂をバインダー樹脂として使用すると、テトラアザポルフィン系色素、テトラアザポルフィン系色素およびアントラキノン系色素のいずれについても、耐熱性、耐湿性および常温での安定性に優れた。

【 0 0 7 6 】

(2) 実施例 5, 6 から明らかなように、紫外線吸収性単量体や酸化防止能を有する単量体を共重合したアクリル系樹脂を使用すると、耐湿性や耐熱性が向上した。

【 0 0 7 7 】

(3) 実施例 2 と実施例 9 との比較から明らかなように、乾燥時間を 3 分から 3 0 秒に短縮しても、耐熱性、耐湿性および常温での安定性が低下せず、長期にわたり色素の劣化を防止した。

【 0 0 7 8 】

(4) 実施例 2 と実施例 1 0 との比較から明らかなように、沸点が 8 0 ℃のメチルエチルケトンに代えて沸点が 1 1 0 ℃のトルエンを使用し、乾燥時間を 3 分から 3 0 秒に短縮しても、耐熱性、耐湿性および常温での安定性が低下せず、長期にわたり色素の劣化を防止した。

【 0 0 7 9 】

(5) 比較例 1、2 は、酸価または水酸基価が本願の規定値から外れるアクリル系樹脂を使用したため、室温での安定性や耐湿性や耐熱性が低下した。

【 0 0 8 0 】

(6) 比較例 1 と比較例 3 との比較によって明らかなように、乾燥時間を 3 分から 3 0 秒に短縮すると耐湿性および常温での安定性が更に低下した。

【 0 0 8 1 】

(7) 比較例 2 と比較例 4 との比較によって明らかなように、沸点が 8 0 ℃のメチルエチルケトンに代えて沸点が 1 1 0 ℃のトルエンを使用し、乾燥時間を 3

分から30秒に短縮すると、耐湿性および常温での安定性が更に低下した。

【0082】

(8) 比較例5、6は、酸価および水酸基価は、共に0～30mg KOH/gの範囲であるが、上記式(1)で示す単量体および／またはフッ素原子含有不飽和単量体を5～100質量%の範囲で含んでいない。このような樹脂をバインダー樹脂として使用すると、乾燥時間が3分でも30秒でも、耐熱性、耐湿性および常温での安定性のいずれも本願で使用するアクリル系樹脂の場合よりも低下した。

【0083】

(9) 比較例7は、沸点が110℃のトルエンを使用し、乾燥時間を30秒に短縮したものである。耐熱性、耐湿性および常温での安定性のいずれも本願で使用するアクリル系樹脂の場合よりも低下した。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、特定構造のアクリル系樹脂をバインダー樹脂として使用することで、波長380～780nmに極大吸収を有する色素を安定に保持することができる。特に、該樹脂を使用すると、耐熱性、耐湿性に優れるため、上記色素の劣化を防止し、PDPで発生するネオンオレンジ光を効果的に吸収し、コントラストを鮮明にすることができる。

【0085】

また、上記アクリル系樹脂は、高沸点溶媒で希釈しても乾燥後の塗膜に含まれる色素の安定性を損なうことがない。このため、光学フィルター製造時の溶媒選択の範囲を広げることができる。

【0086】

本発明で使用するアクリル系樹脂は、単量体成分に、更に紫外線吸収性単量体や酸化防止性単量体を配合すると、長期耐熱性や耐湿性を高めることができる。

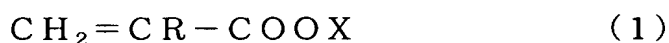
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 3 8 0 ～ 7 8 0 n m に極大吸収を有する色素の耐熱性、耐湿性を向上させた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記式 ( 1 ) で示す単量体および／またはフッ素原子含有不飽和単量体を 5 ～ 1 0 0 質量 % 含むモノマー混合物を重合して得られ、酸価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であり、水酸基価が 0 ～ 3 0 m g K O H / g であるアクリル系樹脂に、波長 3 8 0 ～ 7 8 0 n m に極大吸収を有する色素を含有することを特徴とする。酸価と水酸基価を調整すると、長期にわたる耐熱性、耐湿性が確保でき、色素の劣化を防止して P D P 用光学フィルターとして使用しても鮮明なコントラストを得ることができる。

【化 1】



(式中、R は水素原子またはメチル基を示し、X は、炭素数 4 ～ 2 5 の炭化水素基を表す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 5 7 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 6 2 8 ]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社日本触媒